

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-307811

(43)Date of publication of application : 15.12.1988

(51)Int.Cl.

A61K 7/075

(21)Application number : 62-141563

(71)Applicant : KANEBO LTD
TORAY SILICONE CO LTD

(22)Date of filing : 08.06.1987

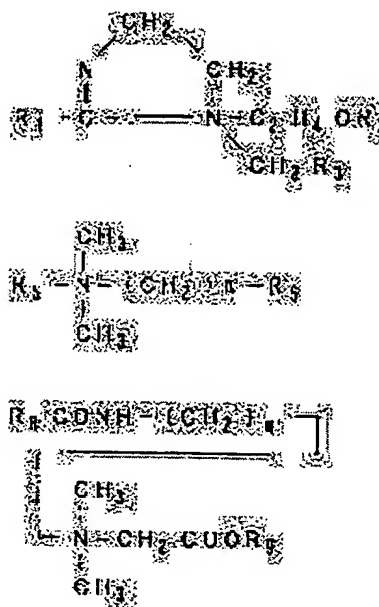
(72)Inventor : MINAMINO HIROMI
HARASHIMA ASAO

(54) SHAMPOO COMPOSITION AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition capable of stabilizing the system while utilizing characteristics of a specific amino-modified organopolysiloxane emulsion and specific ampholytic surfactant, by using the above-mentioned ingredients together in a shampoo containing an anionic surfactant as a base.

CONSTITUTION: The titled composition, obtained by blending (A) an amino- modified organopolysiloxane emulsion prepared by emulsifying a cyclic diorganotrialkoxysilane in water with a cationic surfactant, emulsion polymerizing the above-mentioned compound in the presence of an alkali metal hydroxide as a catalyst and neutralizing the resultant polymer with an acid with (B) one or more ampholytic surfactants expressed by formulas I-III (R1 is average 10W20C fatty acid residue; R2 is H, Na, etc.; R3 is COOR4, etc.; R4 is H, Na, etc.; R5 and R8 are 10W20C alkyl; R6 is COOR7, etc.; R7 and R9 are H or Na; n is 2, 3 or 4; m is 2 or 3) and having excellent stability with time, moderate detergency without irritation and capable of providing natural gloss, smoothness, flexibility and excellent combing.



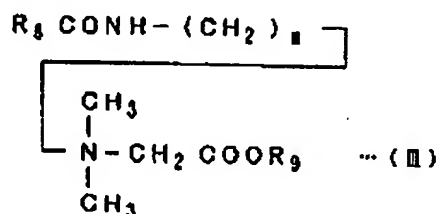
TA ampho-lytic

Page 1 sur 2

特開昭63-307811(2)

(式中、 R_5 は炭素数10~20のアルキル基であり、 R_6 は COOR_7 又は SO_3R_7 (R_7 はH又はNaである)、 n は1~3の整数を表わす)のアルキルアミノベタイン系化合物、および

式(II)：

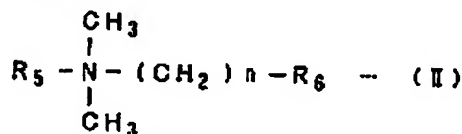


(式中、 R_8 は炭素数10~20のアルキル基であり、 R_9 は水素又はNa、 m は2~3の整数を表わす)のアミドベタイン系化合物。

- (2) 両性界面活性剤とアミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョン中のアミノ変性オルガノポリシロキサンとの配合重量比が1/0.8以上である特許請求の範囲第(1)項のシャンプー組成物。

(式中、 R_1 は平均炭素数10~20の脂肪酸根、 R_2 は水素、Na又は $\text{CH}_2 \text{ COOR}_4$ (R_4 はH、Na又は有機基である)、 R_3 は COOR_4 、 $\text{CH}_2 \text{ COOR}_4$ を表わす)のイミダゾリニウムベタイン系化合物および、

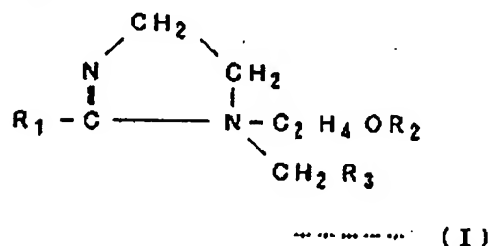
式(III)：



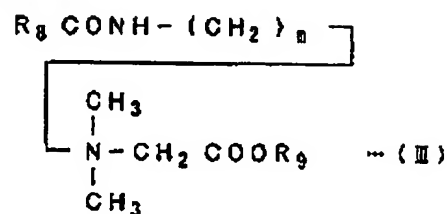
(式中、 R_5 は炭素数10~20のアルキル基であり、 R_6 は COOR_7 又は SO_3R_7 (R_7 はH又はNaである)、 n は1~3の整数を表わす)のアルキルアミノベタイン系化合物、および

- (3) アニオン系界面活性剤を基剤とし、環状ジオルガノポリシロキサンとアミノ基含有オルガノトリアルコキシランをカチオン系界面活性剤により水中に乳化後、アルカリ金属水酸化物を触媒として乳化重合し、酸で中和して作られたアミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョン及び下記式(I)~(IV)に示す両性界面活性剤の少なくとも一種を含むシャンプーの製造法において、前記アミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョンと少なくとも一種の前記両性界面活性剤を配合した後にアニオン系界面活性剤を配合する事の特徴とする方法

式(I)：



式(II)：



(式中、 R_8 は炭素数10~20のアルキル基であり、 R_9 は水素又はNa、 m は2~3の整数を表わす)のアミドベタイン系化合物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、シャンプー組成物及びその製造方法に関する。

[従来の技術]

シャンプーは、適当な洗滌力を持つと同時に、頭皮、毛髪に対する刺激があつてはならない。従来のシャンプーの多くは、アニオン系界面活性剤、

たとえばアルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩などを基剤とする。洗髪後の髪に、自然な艶、なめらかさ、しなやかさ、くし通りの良さを与えるために、アミノ変性ポリシロキサンを配合することが提案されている。例えば、特開昭60-56916号公報では、アミノシロキサンの水性エマルジョン、ラウリルエーテル硫酸ナトリウムおよびノレインジエタノールアミド等より成るシャンプーが開示されている（実施例3）。該公報において界面活性剤は、アニオン性又は非イオン性のもののみである。

特開昭58-21005号公報には、アミノ変性ポリシロキサン、界面活性剤、凝結-解凍安定性を与える添加物（エチレングリコールなど）および水から成るリンス組成物が記載され、界面活性剤はカチオン性、アニオン性および非イオン性界面活性剤である。特開昭61-6号公報には、アミノ変性シリコンコンディショニング剤約0.1～約10%、ジメチコンコポリオール約0.01～約10%、

ことにある。

〔問題点を解決するための手段〕

上記の問題点は、アニオン系界面活性剤を基剤とするシャンプーにおいて、下記(A)および(B)を含むことを特徴とするシャンプー組成物によって解決できることが見出された。

(A) 環状オルガノポリシロキサンとアミノ基含有オルガノトリアルコキシシランをカチオン系界面活性剤により水中に乳化後、アルカリ金属水酸化物を触媒として乳化重合し、酸で中和して作られたアミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョン

(B) 下記式(I)～(II)に示す両性界面活性剤から選択された少なくとも一種の両性界面活性剤

特開昭63-307811(S)

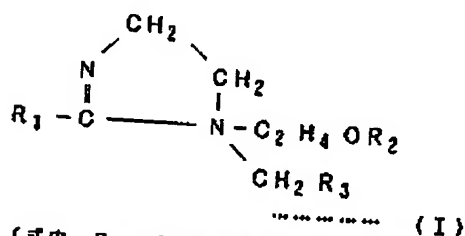
脂質ビヒクル物質約0.1～約10%、カチオン性界面活性剤ビヒクル物質約0.05～約5%および残部の水から成るリンス組成物が開示される。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記のように、アミノ変性オルガノポリシロキサンを含むシャンプーは従来提案されていた。かかるシャンプーはアミノ変性オルガノポリシロキサン自体又はその単なるエマルジョンを添加剤として含有している。一方、多くのシャンプーは、洗滌力の強いアニオン系界面活性剤を主成分として含む。ところが、実際にはアミノ変性オルガノポリシロキサン自体又はそのエマルジョンを、アニオン系界面活性剤を含むシャンプーに添加すると系が不安定になり、凝集・分離が起りやすいという問題があることが判った。

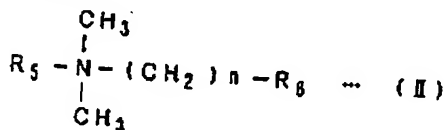
本発明の目的は、アニオン系界面活性剤を基剤とする公知のシャンプーに更にアミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョンを含め、系を不安定にすることなくアミノ変性オルガノポリシロキサンの特性を生かしたシャンプーを開発しようとする

式(I) :



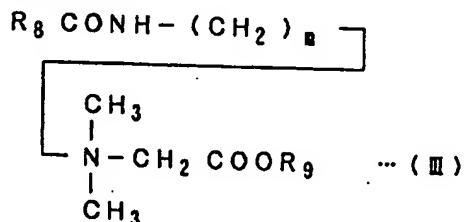
(式中、 R_1 は平均炭素数10～20の脂肪酸根、 R_2 は水素、Na または CH_2COOR_4 (R_4 はH、Na または有機基である)、 R_3 は COOR_4 、 CH_2COOR_4 を表わす) のイミダゾリニウムベタイン系化合物および、

式(II) :



(式中、 R_5 は炭素数10~20のアルキル基であり、 R_6 は COOR_7 又は SO_3R_7 (R_7 はH又はNaである)、 n は1~3の整数を表わす)のアルキルアミノベタイン系化合物、および

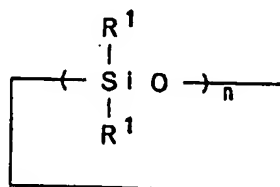
式(Ⅲ)：



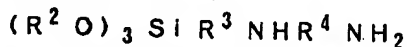
(式中、 R_8 は炭素数10~20のアルキル基であり、 R_9 は水素又はNa、 m は2~3の整数を表わす)のアミドベタイン系化合物。

また、本発明は、アニオン系界面活性剤を基剤とし、環状ジオルガノポリシロキサンとアミノ基含有オルガノトリアルコキシシランをカチオン系

本発明のアミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョン自体は公知であり、環状ジオルガノポリシロキサンとアミノ基含有オルガノトリアルコキシシランをカチオン系界面活性剤で水中に乳化後、アルカリ金属水酸化物を触媒として乳化重合し、酸で中和して得ることができる。環状ジオルガノポリシロキサンとしては、式



(式中、 R^1 はメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、 n は3~8の整数である。)が例示される。アミノ基含有オルガノトリアルコキシシランとしては、式



(式中、 R^2 はメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基であり、 R^3 、 R^4 はメチレン

界面活性剤により水中に乳化後、アルカリ金属水酸化物を触媒として乳化重合し、酸で中和して作られたアミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョンおよび前記式(Ⅰ)~(Ⅲ)に示す両性界面活性剤の少なくとも一種を含むシャンプーの製造法において、前記アミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョンと少くとも一種の前記両性界面活性剤を配合した後にアニオン系界面活性剤を配合する事の特徴とする方法である。

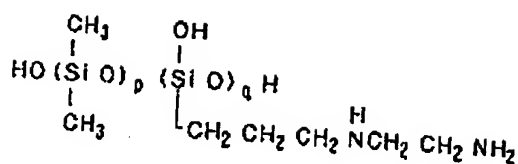
アニオン系界面活性剤、特定のアミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョン及び特定の両性界面活性剤を組み合わせることは、シャンプーにおいては勿論、リンスにおいても知られていない。前述した特開昭60-56916号公報に開示されるシャンプーは、特定の両性界面活性剤を含まないので、経日安定性に劣る。また特開昭58-21005号及び特開昭61-6号公報に開示されるものは、夫々、リンスおよびコンディショニング組成物に関するものであり、やはり特定の両性界面活性剤の使用に言及していない。

基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基であり、 R^3 、 R^4 は同一でも、また異なってもよい)

が例示される。

該アミノ基含有オルガノトリアルコキシシランの具体例としては $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ がある。

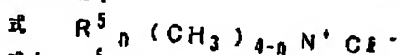
本発明のアミノ変性オルガノポリシロキサンの構造の代表例は、米国Cosmetic Ingredient Dictionary(Third Edition)の18ページ、ANODIMETHICONEの項に記載されている式



(式中、 P 及び Q は分子量3,000~50,000を満たす数である)で示されるもの、又はこれの水酸基をアルコキシ基で置換したものであり、分子量は3,000~50,000である。

好ましいアミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョンの市販品としては、SM8702C（トーレ・シリコン株式会社）やDC929（ダウ・コーニング株式会社）等が挙げられる。

上記のアミノ変性オルガノポリシロキサン¹⁾の乳化剤に用いられる好ましいカチオン系界面活性剤としては、



〔式中、R^s は平均炭素数 10~30 のアルキル基であり、n は平均値で 1~2 である〕

酢酸ベタイン等が挙げられる。

本発明においてアニオン系界面活性剤は、シャンプーのために採用されているもののい
ずれでも良く、特に限定されない。たとえば、 $R-O-SO_3 M$ (R は10~16個の炭素原子を持つ
アルキル基、 M は塩を生成するカチオン)で示さ
れるアルキル硫酸塩、例えばラウリル硫酸トリエ
タノールアミンやラウリル硫酸アンモニウム等、
 $RO(CH_2CH_2O)_nSO_3 M$ 、(R はアル
キル、 M は塩を生成するカチオン、 $n=2\sim4$)
で示されるアルキルエーテル硫酸塩、例えばポリ
オキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム
等、 $R-CH_2-CH(OH)(CH_2)_n$
 $SO_3 Na$ 又は $R-CH=CH-(CH_2)_n$
 $SO_3 Na$ (R はアルキル基)で示される α -オ
レフィンスルホン酸塩、および石けん、例えばヤ
シ油脂肪酸カリウム等、グリセリンモノアルキル
エステルモノ硫酸塩、モノアルキルスルホコハク
酸エステル、蛋白・脂肪酸縮合物、アシルザルコ
ニン酸塩、アシルグルタミン酸塩、アルキルリン

特開昭63-307811(5)

が例示されるが、これらに限定されない。その他に必要に応じて、安定化剤として HLB 以上のノニオン系界面活性剤が添加される。良好な乳化のためにカチオン系界面活性剤が必要である。

乳化重合で用いられるアルカリ金属水酸化物としては、 KOH 、 NaOH 、 LiOH 等が例示される。中和のための酸としては、酢酸、リン酸、シュウ酸、塩酸、硫酸等が例示される。

アミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョン中のアミノ変性オルガノポリシロキサンの含有量は、通常20～60重量%、特に30～50重量%である。

本発明において用いられる両性界面活性剤は、式(I)~(Ⅲ)に示す公知のものから選択される。好ましいものとしては、式(I)からは2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシイミダゾリニウムベタイン、式(Ⅱ)からは、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ヤシ油脂肪酸ジメチルアミノスルホベタイン、式(Ⅲ)からはヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ

脂エステル類、ショ糖脂肪酸エステル類などがある。

本発明のシャンプー組成物の製造において、前記のアミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョンを前記の両性界面活性剤と混合した後にアニオン系界面活性剤を加えることが好ましい。この順序を逆に、アミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョンをアニオン系界面活性剤と混合した後に両性界面活性剤を加えたのでは、経日安定なシャンプー組成物は得られず、アミノ変性オルガノポリシロキサンが凝集する傾向がある。両性界面活性剤を一切加えない場合には、シャンプー系の経日安定性は一層悪い。

前記両性界面活性剤と、前記アミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョン中のアミノ変性オルガノポリシロキサンとの重量比は、系の安定性のために $1/0.8$ 以上であることが好ましい。この比が $1/0.8$ 未満では、アミノ変性オルガノポリシロキサンが凝集する傾向がある。

本発明のシャンプー組成物に含有される界面活性剤は、

性剤の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜定められるが、好ましくはアニオン系界面活性剤が5～20重量%、アミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョンが0.5～10重量%、両性界面活性剤が1～10重量%である。

本発明のシャンプー組成物は、慣用の他の成分、たとえば香料、防腐剤、色素、泡立て剤などを更に含むことができる。

〔発明の効果〕

本発明のシャンプーは、アニオン系界面活性剤を含むことによる優れた洗滌力、特定のアミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョンを含むことによる洗髪後の髪の自然な艶、なめらかさ、しなやかさ、くし通りの良さを示し、かつ特定の両性界面活性剤を配合したことにより系が安定化されており、長期間保存してもアミノ変性オルガノポリシロキサンの凝集がない。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を更に説明する。

実施例で用いたアミノ変性オルガノポリシロキ

サンエマルジョンは、下記の如くに作られた。

水60部にヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド5部を溶解した。別の容器でγ-(β-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン1.5部とオクタメチルシクロテトラシロキサシ38.5部とを予め混合した。次いで攪拌しながら両者を混合し、コロイドミル乳化機を用いて5/1000インチの間隔で2回通過させた。次に水酸化ナトリウムでpH12.5に調整した後、80℃で3時間加熱、30℃で6時間保持した後酢酸でpH7とした。次に安定化のために、ポリオキシエチレン(9)ノニルフェニルエーテル0.5部を添加攪拌し、アミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョンを得た。

このアミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョンは、前記の式においては $p=100$ 、 $q=2$ 、分子量約8000のアミノ変性ポリシロキサンを主成分とし、これを約40重量%含むカチオン水性エマルジョンである。

このように調製したシャンプー組成物は、40℃で3ヶ月貯蔵したときの経日安定性が良好であった。

該シャンプー組成物を用いて洗髪したところ、良好な洗滌力と共に、洗髪後の自然な艶、なめらかさ、しなやかさ、くし通りの良さ等に優れていた。

実施例 2

下記組成のシャンプーを作った。

成 分	重量%
アミノ変性ポリシロキサンエマルジョン	5.0
ラウロイルアミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン	3.0
ラウリル硫酸トリエタノールアミン	12.0
香 料	0.3
防 腐 剤	0.1
水	残 部

攪拌装置を備えた容器に、所定量の水を入れ、

実施例 1

下記組成のシャンプーを作った。

成 分	重量%
アミノ変性ポリシロキサンエマルジョン	10.0
2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシイミダゾリニウムベタイン	5.0
ラウリル硫酸トリエタノールアミン	10.0
香 料	0.3
防 腐 剤	0.1
色 素	微量
水	残 部

攪拌装置を備えた容器に所定量の水を入れ、これにアミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシイミダゾリニウムベタインを添加して均一に攪拌溶解した。更に、ラウリル硫酸トリエタノールアミンおよび防腐剤を上記溶液に加え均一に攪拌溶解した。半透明乳白色の均一な液体になった後に、香料、色素を添加した。

これにアミノ変性ポリシロキサンエマルジョン、次にラウロイルアミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタインを添加して攪拌溶解した。半透明乳白の均一な液体になった後に、ラウリル硫酸トリエタノールアミンを加えて均一に攪拌溶解した。更に、防腐剤、次いで、香料を添加した。このように調製したシャンプー組成物の40℃における経日安定性は良好であった。尚、比較のために、上記調製の際に、ラウロイルアミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタインを添加する前に、ラウリル硫酸トリエタノールアミンを加えて、以下同様に調製をした場合、調製直後は乳白濁の液体となり、調製後、室温で1時間以内にアミノ変性ポリシロキサンの凝集が発生し分離した。

上記の本発明のシャンプーを用いて洗髪したところ、実施例1と同様の良好な結果が得られた。

実施例 3

下記の表のように組成比を種々変えたシャンプーを作った。

シャンプー組成物No.	1	2	3	4	5
アミノ変性オルガノ					
ポリシロキサンエマルジョン	1.0	5.0	5.0	5.0	1.0
ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン	1.0	2.5	5.0	10.0	—
ポリオキシエチレンラウリル					
エーテル硫酸ナトリウム(3EO)	15.0	12.5	10.0	5.0	15.0
水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
40℃経日安定性	3ヶ月以上安定	同左	同左	同左	製造直後分離

ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインとアミノ変性オルガノポリシロキサンエマルジョンを適当な比で用いることにより、シャンプーの経日安定性が著しく向上したことが判る。

本発明により、経日安定性に優れ、適度の洗滌力を持ち、頭皮、毛髪に対し刺激がなく、洗った後の髪に自然な艶、なめらかさ、しなやかさ、くし通りの良さを与えるシャンプー組成物が得られた。

出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社

トーレ・シリコーン株式会社

代 理 人 松 井 光 夫



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)